

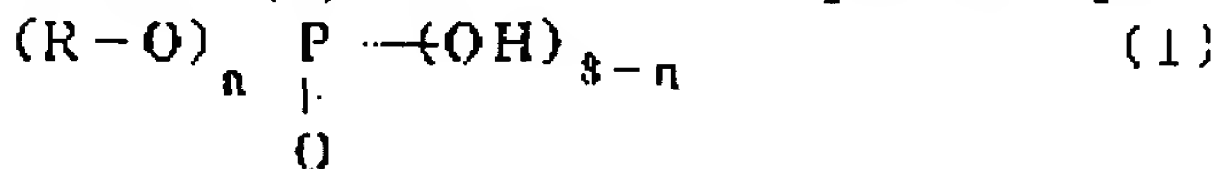
JP-A2-06287419

Name of invention (P.149)

The polybutyleneterephthalate composition

Claims (P.150 left column L1 ~L9)

1. The polybutyleneterephthalate composition which contain (A) the polybutyleneterephthalate as main component, (B) the epoxy compound having two or more epoxy groups inside of the molecule at the content of epoxy equivalent from 1 to 1000 eq/g and less than 20 percent by weight, and (C) the phosphorus compound expressed following general formula (I) from 0.01 to 5 percent by weight.



(Inside of the formula, n is 1 or 2, R is an organic group which the number of carbon is from 12 to 30.)

2. The polybutyleneterephthalate composition that contains (D) strengthening filler from 1 to 300 parts by weight relative to 100 parts by weight of the polybutyleneterephthalate composition as claimed in claim 1.

Detail explanation of the invention

P.150 right column L.13 ~ P.150 right column L.17

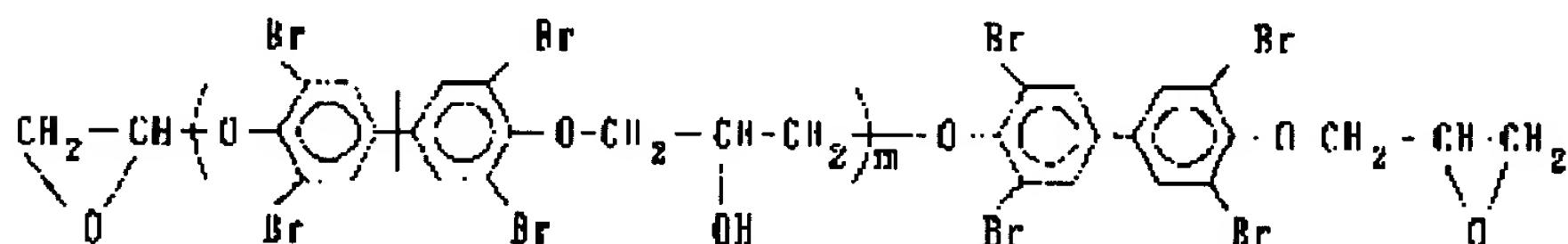
[The means for solving a problem] As the methods for solving the problems, the present inventors found that it can prevent increasing the viscosity by residence with containing the specific phosphorus compound to PBT containing epoxy compound, the present invention was achieved.

P.150 right column L.30 ~P.151 Left Column L.45(Explanation of epoxy compound and phosphorus compound)

[0007]If (B) The epoxy compound for use in the invention is the epoxy compound having two or more epoxy groups inside of the molecule, although it will be not specifically defined, but preferably, for example, such as the halogenated bisphenol A type epoxy compound expressed by the following general formula (II) which used as a flame retardant and the epoxy compound expressed the formula (III) which improved hydrolysis resistance. The amount of the epoxy compound is from 1 to 1000 eq/g relative to all the composition and preferably the amount less than 20 percent by weight relative to all the composition is suitable. If the epoxy equivalent weight is smaller than 1 eq/g, there is no effect of addition, if larger than 1000 eq/g, it is not able to prevent the

viscosity from increasing even though the phosphorus compound of the present invention is blended. Furthermore even if the epoxy equivalent weight is within the range of the present invention, when the amount of the epoxy compound is larger than 20 percent by weight, the mechanical property as PBT resin will be spoiled.

[0008]

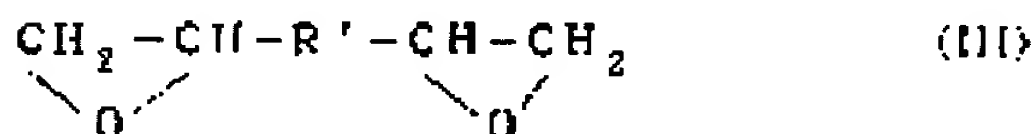


(II)

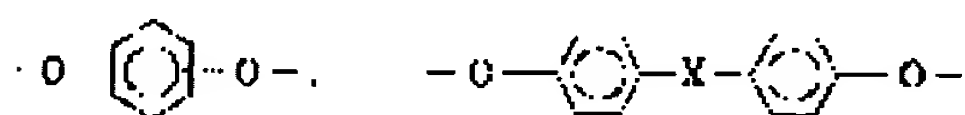
[0009]

(Inside of the formula (II), preferably m is from 5 to 70, further more preferably from 7 to 40.)

[0010]



{Inside of the formula (III), R' is the diol residue of aromatic, aliphatic, or aliphatic cyclic. For example of the aromatic diol residue is following the general formula



(Herein, X are direct bond, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- or -CO-, or alkylene groups such as -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-). For example of the aliphatic diol residue is following the general formula



(Inside of the formula p is integer, R'' is expressed the linear or branch alkylene groups.), concretely, the residue such as polyethyleneglycol, polypropyleneglycol, and polytetramethyleneglycol are preferable. Moreover, it may be the residue of aliphatic polyester. The example of the aliphatic cyclic diol residue is the residue such as cyclohexanediol.}

[0016]

The phosphorus compound of (C) are the phosphorus compounds with 5 valences expressed the general formula (I). R is an alkyl group of the number of carbon is from 12 to 30. Examples of thus phosphorus compounds are the cases that R is dodecyl, lauryl, myristyl, palmityl, stearyl and behenyl and so on. Especially the compounds that R = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> and n = 1 or 2 inside formula (I) are preferable. The amount of blend is between 0.01 and 5 weight %. If the amount is less than 0.01 weight %, it is

ineffective. If it is over 5 weight %, the hydrolysis resistance property falls remarkably.

P.151 Right Column L.22 ~P.152 end line

[0019]

#### Example

Hereafter this invention is described in detail by examples. But without deviation from a summary, it is not limited to these. (A) PBT in this example was obtained on the ester interchange method using dimethyl terephthalate, 1,4-butanediol and tetrabutoxytitanate as catalyst and its intrinsic viscosity was 0.85 dl/g. (B) epoxy compound is the compound of the formula (III) (only on comparative example 5 and example 3, the compounds of formula (II) having average of  $n$  is between 4 and 5 were used). As the phosphorus compounds, the mixture of compounds of the formula (I),  $R = C_{18}H_{37}$ ,  $n = 1$  and  $n = 2$  that average of  $n$  is between 1.8 and 1.9 were used. The amount of these additives are shown in the table 1 and the melt viscosity on each residence time, the melt viscosity after PCT test (the test that exposed in 24 hour under 2 atm and 100% humidity) and the tensile strength are shown in the table 2. In addition the melt mixing was carried out at 250 degrees C with the twin screw extruder. The melt viscosity was measured by capillograph of Toyoseiki. The measured conditions were temperature of 270 degrees C, shear speed of  $91.2 \text{ sec}^{-1}$ , orifice with internal diameter of 1 mm and a flat with length of 30 mm. The tensile strength was evaluated by ASTM-D-638 method. The flame test was evaluated by UL-94 perpendicular flame test method using test piece that thickness was 1/16 inch.

[0020]

Table 1

|                        |     | PBT<br>content<br>(weight%) | Phosphorus<br>compound<br>(weight%) | Epoxy compound                   |                                    |
|------------------------|-----|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
|                        |     |                             |                                     | Compound of Formula<br>(II)      | Compound of Formula<br>(III)       |
| Comparative<br>example | 1   | 100.0                       | -                                   | -                                | -                                  |
|                        | 2   | 98.0                        | -                                   | -                                | 110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)   |
|                        | 3   | 99.9                        | 0.10                                | -                                | -                                  |
|                        | 4   | 88.0                        | 10                                  | -                                | 110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)   |
|                        | 5   | 75.0                        | 0.05                                | 70 $\mu\text{eq/g}$ (25 weight%) | -                                  |
|                        | 6*1 | 73.0                        | 5                                   | -                                | 1200 $\mu\text{eq/g}$ (22 weight%) |
| Example                | 1   | 98.0                        | 0.05                                | -                                | 110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)   |
|                        | 2   | 98.0                        | 0.10                                | -                                | 110 $\mu\text{eq/g}$ (2 weight%)   |

|  |   |      |      |                           |   |
|--|---|------|------|---------------------------|---|
|  | 3 | 85.0 | 0.05 | 42 $\mu$ eq/g(15 weihgt%) | - |
|--|---|------|------|---------------------------|---|

\*1) Comparative example 6...The melt mixing was impossible.

[0021]

Table 2

|                     |   | Melt viscosity on each residence time (poise) |               |               | Melt viscosity after PCT test (poise) | Tensile strength (kgf.cm-2) | Flame test |
|---------------------|---|---|---------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------|
|                     |   | After 3 min.                                  | After 30 min. | After 60 min. |                                       |                             |            |
| Comparative example | 1 | 1000  | 450           | 280           | 200                                   | 570                         | HB         |
|                     | 2 | 1600  | 4600          | 11000         | 1200                                  | -                           | -          |
|                     | 3 | 820   | 330           | 120           | 180                                   | -                           | -          |
|                     | 4 | 810   | 300           | 100           | 30                                    | -                           | -          |
|                     | 5 | 1500  | 780           | 540           | 610                                   | 320                         | V0         |
| Example             | 1 | 960   | 600           | 440           | 630                                   | 560                         | -          |
|                     | 2 | 990   | 430           | 300           | 380                                   | 560                         | -          |
|                     | 3 | 1100  | 480           | 370           | 530                                   | 580                         | V0         |

[0022]

[The effect of this invention]

The polyester resin composition of this invention does not show viscosity increase by epoxy compound and excels in mechanical property and molding property and so on.

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287419

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

| (51)Int.Cl. <sup>4</sup>    | 識別記号  | 庁内整理番号   | FI | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|-------|----------|----|--------|
| C 0 8 L 67/02               | L P C | 8933-4 J |    |        |
| C 0 8 K 5/521               | K K D | 7242-4 J |    |        |
| // (C 0 8 L 67/02<br>63:00) |       |          |    |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-76957

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 柴田 理

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72)発明者 大山 一

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化成  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート組成物

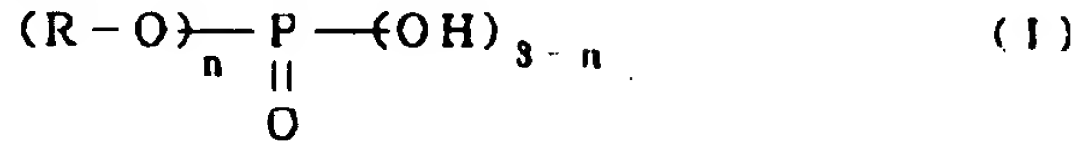
(57)【要約】

【構成】 (A) ポリブチレンテレフタレートを主成分とし、(B) エポキシ化合物をエポキシ当量で1~1000 $\mu$ eq/gかつ20重量%以下、及び(C) 下記一般式で表されるリン化合物を0.01~5重量%含むことを特徴とするポリブチレンテレフタレート組成物。

【効果】 本発明のポリブチレンテレフタレート組成物は、エポキシ化合物に起因する粘度増加が少なく、機械的物性、成形性等において優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリブチレンテレフタレートを主成分とし、(B) 分子内に二以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物をエポキシ当量で1~1000μeq/\*



(式中、n=1または2、Rは炭素数12~30のアルキル基を表わす。)

【請求項2】 請求項1記載のポリブチレンテレフタレート組成物100重量部に対し、(D) 強化充填剤を1~300重量部配合することを特徴とする、ポリブチレンテレフタレート組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

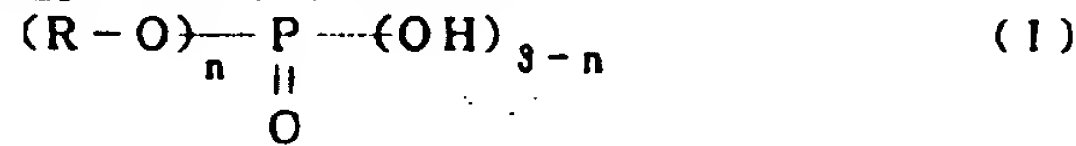
【産業上の利用分野】 本発明は溶融熱安定性が良好なポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略す。）組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 PBT樹脂はその優れた機械的物性及び成形加工特性の為に、電気・電子分野をはじめ、機械、自動車など様々な分野で利用されている。また、その耐加水分解性や難燃性の向上のために様々なエポキシ化合物が配合されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、このエポキシ\*



【0006】 (式中、n=1または2、Rは炭素数12~30のアルキル基を表わす。)

本発明で用いられる(A)成分たるPBT樹脂は、芳香族ジカルボン酸あるいはそのジエステルと1,4-ブタンジオールを主たるジオール成分とするジオールとを公知の方法で反応させて得られる重合体である。具体的には、テレフタル酸あるいはテレフタル酸ジメチルを主成分とし、これとイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、セバシン酸、アジピン酸等を適宜併用してなる芳香族ジカルボン酸と、1,4-ブタンジオールを主成分とし、1,2-エタンジオールあるいはエチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサレンジメタノール等を適宜併用してなるグリコールとを重合してなるものである。

\*gかつ20重量%以下、及び(C)下記一般式(1)で表されるリン化合物を0.01~5重量%含むことを特徴とする、ポリブチレンテレフタレート組成物。

## 【化1】

(1)

※シ化合物を含むPBTは、成形中に滞留部分で粘度上昇やゲル化を起こしやすく、それらが焼け異物となって成形品中に混入したり、流動性が低下して成形不良を生ずるなどといった問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる問題の解決手段としてエポキシ化合物を配合したPBTにさらに特定のリン化合物を配合することによって、滞留による粘度上昇が抑制されることを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、(A)ポリブチレンテレフタレートの主成分とし、(B)分子内に二以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物をエポキシ当量で1~1000μeq/gかつ20重量%以下、及び(C)下記一般式(1)で表されるリン化合物を0.01~5重量%含むことを特徴とする、ポリブチレンテレフタレート組成物に存する。

## 【0005】

## 【化2】

(1)

【0007】 本発明で用いられる(B)エポキシ化合物としては、分子内に二以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であれば特に限定されないが、好ましくは、例えば、下記式(II)で表される難燃剤として用いられるハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ化合物や式(III)で示される耐加水分解性改良剤エポキシ化合物などが挙げられる。エポキシ化合物の配合量は、組成物全体に対し、1~1000μeq/gであり、好ましくは、全組成に対し20重量%以下が適当である。1μeq/g未満では添加の効果がなく、1000μeq/gを超えると本発明のリン化合物を添加しても粘度上昇を抑えられない。また、エポキシ当量がかかる範囲内であっても、エポキシ化合物自体の量が20重量%を超えるとPBT樹脂としての機械的特性が損なわれる。

## 【0008】

## 【化3】



(111)

$$-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-, \quad -O-\text{C}_6\text{H}_4-X-\text{C}_6\text{H}_4-O-$$
$$\cdots \text{O} - \text{R}'' - \text{O} - \underset{\text{P}}{\text{O}} - \text{O} - \cdots$$

【表1】



表 1

|          | PBT<br>含有量<br>(重量%) | リン化合物<br>(重量%) | エポキシ化合物               |                         |
|----------|---------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|
|          |                     |                | 式 (II) 化合物            | 式 (III) 化合物             |
| 比較例 1    | 100.0               | —              | —                     | —                       |
| 比較例 2    | 98.0                | —              | —                     | 110 $\mu$ eq/g (2重量%)   |
| 比較例 3    | 99.9                | 0.10           | —                     | —                       |
| 比較例 4    | 88.0                | 10             | —                     | 110 $\mu$ eq/g (2重量%)   |
| 比較例 5    | 75.0                | 0.05           | 70 $\mu$ eq/g (25重量%) | —                       |
| 比較例 6 *1 | 73.0                | 5              | —                     | 1200 $\mu$ eq/g (22重量%) |
| 実施例 1    | 98.0                | 0.05           | —                     | 110 $\mu$ eq/g (2重量%)   |
| 実施例 2    | 98.0                | 0.10           | —                     | 110 $\mu$ eq/g (2重量%)   |
| 実施例 3    | 85.0                | 0.05           | 42 $\mu$ eq/g (15重量%) | —                       |

\*1) 比較例 6・・・溶融混練不可能

【0021】

【表2】

表 2

|       | 滞留時間における溶融粘度 (ポイズ) |      |       | PCTテスト<br>後の溶融粘度<br>(ポイズ) | 引張強度<br>(kgf・cm <sup>-2</sup> ) | 燃焼試験 |
|-------|--------------------|------|-------|---------------------------|---------------------------------|------|
|       | 3分後                | 30分後 | 60分後  |                           |                                 |      |
| 比較例 1 | 1000               | 450  | 280   | 200                       | 570                             | HB   |
| 比較例 2 | 1600               | 4600 | 11000 | 1200                      | —                               | —    |
| 比較例 3 | 820                | 330  | 120   | 180                       | —                               | —    |
| 比較例 4 | 810                | 300  | 100   | 30                        | —                               | —    |
| 比較例 5 | 1500               | 780  | 540   | 610                       | 320                             | VO   |
| 実施例 1 | 960                | 600  | 440   | 630                       | 560                             | —    |
| 実施例 2 | 990                | 430  | 300   | 380                       | 560                             | —    |
| 実施例 3 | 1100               | 480  | 370   | 530                       | 580                             | VO   |

【0022】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物はエポ

キシ化合物に起因する粘度増加がなく、機械的物性、成形性等において優れている。